⑲日本国特許庁（JP）　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報（A）　平1－226711

(51)Int.Cl.⁴	識別記号	庁内整理番号
C 01 B 31/04	102	8218－4G
C 23 C 16/26		7217－4K

㊸公開　平成1年(1989)9月11日

審査請求　未請求　請求項の数 3　（全10頁）

---

(54)発明の名称　複合炭素被膜およびその作製方法

㉑特　願　昭63－54467

㉒出　願　昭63(1988)3月7日

(72)発明者　伊藤　健二　神奈川県厚木市長谷398番地　株式会社半導体エネルギー研究所内

(71)出願人　株式会社半導体エネルギー研究所　神奈川県厚木市長谷398番地

明細書

1.発明の名称

複合炭素被膜およびその作製方法

2.特許請求の範囲

1.ビッカース硬度が1000Kg/mm^{2}以下を有し、比抵抗が10^2～10^{-6}Ω・cmである炭素または炭素を主成分とする第1の被膜とビッカース硬度が2000Kg/mm^{2}以上を有し、比抵抗が10^7～10^{13}Ω・cmである炭素または炭素を主成分とする第2の被膜とを積層させた構造を有することを特徴とする複合炭素被膜。

2.炭素または炭素を主成分とする被膜において上記被膜中にビッカース硬度が1000Kg/mm^{2}以下かつ比抵抗が10^2～10^{-6}Ω・cmの部分からビッカース硬度が2000Kg/mm^{2}以上かつ比抵抗が10^7～10^{13}Ω・cmの部分までビッカース硬度及び比抵抗が連続的に増加している部分を有することを特徴とする複合炭素被膜。

3.第1の電極と、被形成面を有する基板に接して設けられた第2の電極との間に直流または高周波エネルギーを加えて発生させたプラズマにより炭化水素化物気体と、またはこれに加えて添加物気体とを分解反応せしめて上記被形成面上にビッカース硬度が1000Kg/mm^{2}以下を有し、比抵抗が10^2～10^{-6}Ω・cmである炭素または炭素を主成分とする第1の被膜と、ビッカース硬度が2000Kg/mm^{2}以上を有し、比抵抗が10^7～10^{13}Ω・cmである炭素または炭素を主成分とする第2の被膜とを積層させる場合、第1の被膜形成が被形成面を接地電極に接して設けることにより行われ、第2の被膜形成が被形成面を高周波印加電極に接して設けることにより行われることを特徴とする複合炭素被膜形成方法。

3.発明の詳細な説明

「発明の利用分野」

本発明は摩擦を生じる表面、特に摩擦により静電気を生じる表面に関するものである。

「従来の技術」

従来より物体と物体とが擦れ合う部分には摩擦

による摩耗を少なくするものとして種々の耐摩耗材料が考えられて使用されている。

それらの耐摩耗材料の中には摩擦により静電気を生じる表面に使用されているものもある。

このような摩擦により静電気を生じる表面に使用される耐摩耗材料には耐摩耗性という特性の他に摩擦により生じた静電気が材料表面に蓄積しないように導電性を有することが必要である。このような性質を持つ耐摩耗材料を必要とするものの一例として密着型イメージセンサを挙げることができる。

第9図に従来の密着型イメージセンサの断面図を示す。透光性基板(1)上に光センサ素子(2)が設けられ、さらにその上に透光性保護膜(3)が形成され、その透光性保護膜上に接着層(4)、ITOからなる透明電極(5)、光センサ素子を原稿との摩擦から保護する表面保護層としてのガラス板(6)を積層したものである。

密着型イメージセンサは入射窓(7)を通った入射光(8)を原稿(9)に照射し、その照射による原稿からの反射光(10)を光センサ素子(2)に入射させることにより原稿 画像を読みとるものであり、この画像の読み取りの際には、原稿をガラス面に密着させながら移動させるものである。

従ってこの原稿の移動に伴ってガラス面と原稿との間には摩擦が生じ、この摩擦による静電気がガラス表面に発生することになる。 この摩擦による静電気が光センサ素子に及ぼす影響を少なくするためにITOよりなる透明電極(5)をガラス面に接して設け、その透明電極を接地電極として静電気の蓄積を防いでいた。

そして上記のガラス板の他に耐摩耗性のあるものとしてSi_3N_4、$A\ell_2O_3$、SiO_2などの蒸着膜、有機系のナイロン12、PET(ポリエステル)、PEEK（ポリ・エーテル・エーテル・ケトン）、アクリル、ポリカーボネート、シリコンなどのフィルム材やコーティング材等が考えられてきた。

また、従来より耐摩耗性、高平滑性、絶縁性及び高熱伝導性等の多くの特性を有する材料として炭素膜が知られており、その炭素膜をコーティングする技術としては特開昭56-146930が知られている。

〔従来技術の問題点〕

しかしながら前述したイメージセンサのガラス面には耐摩耗性を有しているとはいうものの、原稿との摩擦により傷が生じ易いという問題があった。多くの場合、傷の幅が1μm以下の微細な傷であり画像読み取りにはほとんど影響にないものであるが、原稿面上の極端な凹凸、ホチキスなどの金具等が原稿にある場合には大きな傷となってしまい、特に上述した有機系の材料の場合にはこの傷が幅40～200μmにも達し、画像の読み取りに大きく影響を与えてしまっていた。

現在の密着型イメージセンサに使用されているガラスは上記の傷の幅が最も小さいものとして用いられているものであるが、ホチキスの付いた原稿を使用してしまい原稿を送るためのローラとガラス板との間にホチキスを挟んでしまうような事故は必ず起きるものであることを考えた場合、密着型イメージセンサの表面保護層にはガラス板以上の耐摩耗性のある材料が望まれている。そして同時に前述したようにその耐摩耗性のある材料に導電性が付与されていることも望まれている。

また密着型イメージセンサーに現在用いられているガラス板は導電性がないためにガラス板にITOからなる電極を密着させることでガラス表面に静電気を蓄積させないようにしなければならず、ガラス板の厚みが極めて薄いものでも5μm程度と厚いうえにITOの電極を付けなければならないため、原稿からの反射光にも影響を与えてしまっている。つまり反射光は原稿から光センサ素子に到るまでの間にガラスやITO等があるとその中で吸収、散乱されてしまうため、ガラスやITOはなるべく薄い方が良いからである。

本発明は上記の密着型イメージ・センサに見られるような摩擦により摩耗を生じる部分及び摩擦により静電気が生じるような部分に対して好適な、耐摩耗性及び導電性を有した材料を目的として成されたものである。

〔問題を解決すべき手段〕

FROM S. E. L. CO., LTD. 2F NO1　1998年 7月16日(木) 17:02/受 9:43/文書番号4801352528 P 21

本発明は炭素または炭素を主成分とする被膜形成時に高周波エネルギーと反応圧力を変化させることで、形成させた被膜のビッカース硬度及び比抵抗を大きく変えることが可能であり、加えて硬度 大きな電気絶縁性の大きな被膜から硬度の小さいかつ電気導電性 大きな被膜までを作製させることが可能であるという知見に基づいて成されたものである。

本発明は上記の目的を達成するためビッカース硬度が$1000Kg/mm^2$以下を有し、比抵抗が10^2～10^{-6}Ω・cmである炭素または炭素を主成分とする第1の被膜とビッカース硬度が$2000Kg/mm^2$以上を有し、比抵抗が10^7～10^{13}Ω・cmである炭素または炭素を主成分とする第2の被膜とを積層させた構造を有した複合炭素被膜を作製したことにある。

即ち比抵抗が1×10^2～1×10^{-6}Ω・cm好ましくは1×10^{-3}～5×10^{-3}Ω・cmと小さくかつビッカース硬度が$1000Kg/mm^2$以下好ましくは500～$700Kg/mm^2$の炭素または炭素を主成分とする第1の被膜に導電性を与えて、第1の被膜に積層させた比抵抗として10^7～10^{13}Ω・cm好ましくは1×10^9～5×10^{11}Ω・cmの大きさを持つ第2の被膜に生じた静電気を第2 被膜表面に蓄積させないようにすると共に第2の被膜にはビッカース硬度が$2000Kg/mm^2$以上好ましくは$3000Kg/mm^2$～$5000Kg/mm^2$理想的には$6500Kg/mm^2$というダイヤモンドに類似の硬さを持たせた炭素または炭素中に水素ハロゲン元素が25原子%以下またはⅢ価またはⅤ価の不純物が5原子%以下、また窒素が$N/C \leq 0.05$の濃度に添加された炭素を主成分とする被膜により耐摩耗性を与えたものである。

また上記の比抵抗を小さくして導電性を与えた第1の被膜を上記のダイヤモンドに類似の硬さを与えた第2の被膜で挟んだ第1図に示す構造にしても良い。この構造を持つ被膜を被形成面上に形成させることにより被形成面に接している第2の被膜が絶縁性であるため、被形成面に対して電気的保護の役割をすると共に被形成面中の不純物が第1の被膜に混入することを防ぐことができる。

第1の被膜あるいは第2の被膜は、被膜中において硬度及び比抵抗を一定にする場合と、被膜中において硬度の小さい膜から大きい膜（比抵抗の大きい膜から小さい膜）を何層かに別けて第2図（A）に示すように積層させて被膜とする場合と、第2図（B）に示すように硬度を連続的に変えて、単層の中で硬度が連続的に変化した被膜とする場合が可能である。本発明の被膜にこれらの構造を持った第1の被膜あるいは第2の被膜を任意に組合わせて積層させたものである。つまり一定の硬度を持つ第2の被膜を一定の硬度を持った第2の被膜で挟んで第3図（A）及び（B）に示すような膜厚と硬度及び膜厚と比抵抗との関係を持つ被膜も可能であり、また、第1の被膜及び第2の被膜をそれぞれの被膜中で硬度及び比抵抗が連続的に変化したものとして第4図（A）及び（B）に示す被膜とすることも可能である。

本発明はビッカース硬度が$1000Kg/mm^2$以下好ましくは500～$700Kg/mm^2$、比抵抗が10^2～10^{-6}Ω・cm好ましくは1×10^{-3}～5×10^{-3}Ω・cmの炭素または炭素を主成分とする被膜（第1 被膜）を接地電極に接した被形成面において形成させ、ビッカース硬度が$2000Kg/mm^2$以上好ましくは3000～$5000Kg/mm^2$、比抵抗が10^7～10^{13}Ω・cm好ましくは1×10^9～5×10^{11}Ω・cmの炭素または炭素を主成分とする被膜（第2の被膜）を高周波印加電極に接した被形成面において形成させた。これはプラズマ中の電子が高周波印加電極に蓄積させることにより、高周波印加電極の近傍においてセルフバイアスが生じるために正イオン（例えばH^+）が高周波印加電極に向かって加速されることになるので、高周波印加電極に接して被形成面を設ければ、加速された正イオンが形成中の炭素または炭素を主成分とする被膜に衝突することでC－Cのような二重結合を有する炭素の割合が減りC－Cの結合を有する炭素が増加したり、あるいは炭素原子に結合してしいる水素原子がなくなることによりSP^2混成軌道を持ついわゆる三方炭素やSP混成軌道を持ついわゆる二方炭素がなくなりSP^3混成軌道を持ったいわゆる四方炭素の割合が増すことになるため、高周波印加電極に接した被形

FROM S.E.L. CO., LTD. 2F NO1　1998年 7月16日(木) 17:02/受信 9:43/文書番号4801352528 P 22

成面にはダイヤモンドに類似した硬さを持った炭素または炭素を主成分とする被膜が形成されまた、形成されやすい　である。

また逆に接地電極側ではプラズマ中の電子が蓄積されてないためセルフバイアスも生ぜず、従って形成中の被膜へ　正イオンの衝突もないため上記のような正イオンによる効果もなく、三方炭素や二方炭素あるいはC－Cのような二重結合を持った炭素被膜が形成されるためビッカース硬度の低い比抵抗の小さな被膜になってしまうのである。

本発明における硬度及び比抵抗の変化した被膜を作る場合には、被膜形成の際の反応圧力を減少させる方法、高周波エネルギーを増加させる方法、添加物気体の添加量を変化させる方法及び上記3つの方法を2つまたは3つ組合わせる方法をとった。これは被膜形成に使用する炭化水素化物気体の圧力を減少させることにより単位体積中に含まれる炭化水素化物気体分子の個数が減少するため、相対的に気体を分解するために加えられている高周波エネルギーの出力が大きくなりプラズマ中の電子が　大して高周波印加電極に蓄積されるため前記したセルフバイアスが増大するということに基づくも　である。

また、高周波エネルギーの出力を増大させる方法があるが、これに上述した如く、気体を分解するエネルギーが増大するとプラズマ中の電子が増大するために、高周波印加電極への電子の蓄積が増大してセルフバイアスが大きくなることによるものである。

本発明に用いられる被形成面としては、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）、ＰＥＳ，ＰＭＭＡ，テフロン、エポキシ、ポリイミド等の有機樹脂基体または金属メッシュ状キャリア、紙等テープ状キャリア、ガラス、金属、セラミック、半導体、磁気ヘッド用部材、磁気ディスク等がある。

以下に実施例と共に本発明を具体的に説明する。

第５図は本発明の炭素または炭素を主成分とする第１または第２の被膜を形成するためのプラズマＣＶＤ装置の概要を示す。

炭化水素化物気体としてはエチレン（C_2H_4）、メタン系炭化水素(C_nH_{2n+2})等の気体または珪素を一部に含んだ場合はテトラメチルシラン($(CH_3)_4Si$)、テトラエチルシラン($(C_2H_5)_4Si$) 等が挙げられる。

図面において、ドーピング系(11)において、キャリアガスである水素を(12)より、反応性気体である炭化水素気体例えばメタン、エチレンを(13)より、Ⅲ価不純物のジボラン(水素希釈) (14)、Ｖ価不純物のアンモニアまたはフォスヒンを(15)よりバルブ(16)、流量計(17)をへて反応系(20)中にノズル(19)より導入させる。このノズルに至る前に、反応性気体の励起用にマイクロ波エネルギーを(18)で加えて予め活性化させることは有効である。

反応系(20)には第１の電極(21)、第２の電極(22)を設けた。一対の電極(21)、(22)間には高周波電源(23)、マッチングトランス(24)、直流バイアス電源(25)より電気エネルギーが加えられ、プラズマが発生する。本発明では第１の被膜を接地電極に接して置いた被形成面に、また第２の被膜を高周波印加電極に接して置いた被形成面に作成するための切換スイッチ３１及び３２を設けた。

本発明では第１の被膜を接地電極に接して置いた被形成面に、また第２の被膜を高周波印加電極に接して置いた被形成面に作製するため切換スイッチ３１及び３２を設けた。

排気系(26)は圧力調整バルブ(27)、ターボ分子ポンプ(28)、ロータリーポンプ(29)をへて不要気体を排気する。反応性気体には、反応空間(30)における圧力が0.001 ～10torr代表的には0.01～0.5torr の下で高周波もしくは直流によるエネルギーにより0.1 ～5KW のエネルギーが加えられる。

特に励起源が1GHz以上、例えば2.45GHz の周波数にあっては、C-H 結合より水素を分解し、さらに周波数源が0.1 ～50MHz 例えば13.56MHzの周波数にあってはC-C 結合、C=C 結合を分解し、-C-C-結合を作り、炭素の不対結合手同志を互いに衝突させて共有結合させ、安定なダイヤモンド構造を局部的に有した構造とさせ得る。

直流バイアスは-200～600V(実質的には-400～+400V)を加える。なぜなら、直流バイアスが零の

FROM S. E. L. CO., LTD. 2F NO1　1998年 7月16日(木) 17:02/受信 9:43/文書番号4801352528 P 23

ときは自己バイアスが-200V(第2の電極を接地レベルとして)を有しているためである。

反応性気体は、水素で一部を　釈した。例えばメタン：水素＝1：1とした。第1の電極に冷却手段を有しており、被形成面上の温度を250～-100℃に保持させた。

第6図及び第7図は、上述の装置で作製した炭素被膜のビッカース硬度及び比抵抗の被膜作製時に加えた高周波エネルギーに対する関係を示した。

第6図は高周波印加電極(カソード電極)側で形成させた被膜であり、大きな高周波エネルギーを加えて作製した被膜ほどビッカース硬度の大きいものが得られた。また第7図は接地電極(アノード電極)側で形成させた被膜であり、大きな高周波エネルギーを加えて作製した被膜ほどビッカース硬度の小さいものが得られた。この第6図及び第7図よりカソード電極側では比抵抗の大きな被膜がまた、アノード電極側では比抵抗の小さな被膜ができることがわかる。この被膜の作製条件は圧力0.15torr、メタンの流量100SCCM、基板温度を室温、成膜時間180分で行った。

以上　ような装置により本発明の第1の被膜及び第2の被膜を積層させることにより本発明の被膜を得た。

第2の被膜形成後第1の被膜を形成させるとき、あるいはその逆の場合にに切換スイッチ31及び32を切換えることにより被形成面をカソード電極側よりアノード電極側にしたり、その逆のものとした。

〔実施例1〕

本実施例は密着型イメージセンサに本発明の炭素被膜を適用し第3図に示す構造の炭素膜を形成したものである。

第8図に示すように透明ガラス基板(33)上に電極及びアモルファスシリコンを公知のプラズマCVD法を用いて積層させエキシマレーザーにより電極及びアモルファスシリコンの層を加工することにより光センサー素子(34)を形成させた後、透光性ポリイミド(35)を公知のスピンナー法で塗布し密着型イメージセンサーを作製した。その後上記イメージセンサーをカソード電極側に設置して水素の添加されたメタンを100SCCMの流量で導入し、圧力を0.03torrに保持し、メタンに対し260Wの高周波エネルギーを加えて60分間膜形成を行い、上記ポリイミド層上に第1の層(36)を0.6μmの厚さに形成した。次に切換スイッチ31及び32を切換えて被形成面がアノード電極側になるようにして第1の層(36)の上に、メタンに対し300Wの高周波エネルギーを加えて40分間膜形成を行い、第2の層(37)を0.5μmの厚さに形成した。そして切換スイッチを切換えることにより第2の層(37)上に、第1の層と同じ条件で第3の層(38)を形成し、第3図に示すような被膜とした。

これら3つの層のビッカース硬度を測定したところ第1の層及び第3の層は4500Kg/mm^2、第2の層は600Kg/mm^{2}であり、また比抵抗は第1及び第3の層が1×10^{8} Ωcm、第2の層が1×10^{-1}Ωcmで　った。形成された炭素被膜は被形成面上と表面とにダイヤモンド類似の硬さと電気絶縁性とを有し、それに挟まれて硬度　低い電気導電性の大きな膜を有しているため、原稿と摩擦を生じる面ではダイヤモンド類似の硬さを有する第3の層(38)が形成されているため原稿面上の凹凸やホチキスの金具等により上記の層に傷が付くこともなく、また原稿と第3の層との間に摩擦により静電気が生じても導電性を有する第2の層(37)により静電気の蓄積を防ぐことができた。また絶縁性の第1の層により光センサー素子への電気的影響を抑えると共に透光性ポリイミド中の不純物が第2の層(37)に混入することを防止できた。

本実施例では第1の層(36)を設けたが第1の層がなくても本発明の目的は達成できる。

〔実施例2〕

本実施例は第4図に示す構造の炭素膜を形成したものである。

実施例1と同様の密着型イメージセンサーをカソード電極側に設置して水素の添加されたメタンを100SCCMの流量で導入し、圧力を0.03torrに保持してメタンに対して300Wの高周波エネルギーを加えた後0.5～2.5W/minの減少率で200Wにまでエ

ネルギーを減らしてビッカース硬度が5000Kg/mm^{2}から1000Kg/mm^{2}まで連続し、比抵抗が10^{12}Ωcmから10^{8}Ωcmまで連続的に変化している炭素膜を形成させ0.7 μm の厚さを有する第1の層とし、その後切換スイッチ(31)及び(32)を切換えて被形成面をアノード電極側にした後、高周波エネルギーを0.5 〜2.5W/minの割合で200Wから300Wに増加及び300Wから200Wに減少させることにより厚さ方向に対してビッカース硬度が1000Kg/mm^{2}から600Kg/mm^2 、600Kg/mm^2 から1000Kg/mm^{2}まで及び比抵抗が10^{12}Ωcmから10^8 Ωcmまで連続的に変化した0.4 μm の厚さを有する第2の層を形成させた。その後切換スイッチ(31)及び(32)を切換えて被形成面をカソード電極側にした後200W〜300Wまで0.5〜2.5W/minの割合で高周波エネルギーを増加させてビッカース硬度が1000Kg/mm^{2}から5000Kg/mm^{2}まで連続した、また比抵抗が10^8 Ωcmから10^{12}Ωcmまで連続的に変化した0.7 μm の厚さを有する第3の層を形成して第4図に示す構造の炭素膜を形成した。この炭素膜は実施例1の膜と同様の効果を持ち、また、第1の層がなくても良いことも同様であった。

〔実施例3〕

本実施例に実施例1における第3の層を硬度及び比抵抗の異なる複数の層を積層させることにより形成させたものである。

第1の層及び第2の層に実施例1と同様に作製し、その後被形成面をカソード側にして高周波エネルギーを80W にして50分、150Wにして50分、300Wにして40分加えて、比抵抗が5×10^9 Ωcm、2×10^8 Ωcm、1×10^8 Ωcmと変化した1.7 μm の厚さを有する第3の層を形成し本発明の炭素膜を得た。

この得られた炭素膜においても実施例1で得られた炭素膜と同様の効果があり、また第1の層がなくても良いことは実施例1と同様であった。

〔実施例4〕

本実施例は第1の層を硬度及び比抵抗が連続的に減少した層とし、第3の層を硬度及び比抵抗の異なる複数の層を積層させることにより形成させたものである。

先ず第1の層を実施例2と同様に作製した後第2の層を実施例1に従って作製し、第3の層を実施例3により作製させ本発明の炭素膜とした。

本実施例の炭素膜においても実施例1で得られた炭素膜と同様の効果があり、また第1の層がなくても良いことは実施例1と同様であった。

実施例1〜4においては密着型イメージセンサに本発明の炭素膜を適用したが、サーマルヘッドの耐摩耗層にも本発明の実施例を適用することができた。

〔効果〕

本発明の炭素被膜は比抵抗が1×10^2 〜1×10^{-4}Ω・cm好ましくは1×10^{-2}〜5×10^{-2}Ω・cmと小さく、かつビッカース硬度が1000Kg/mm^{2}以下好ましくは500 〜700Kg/mm^2 の炭素または炭素を主成分とする第1の被膜に導電性を与えて、第1の被膜に積層させた比抵抗として10^7 〜10^{12}Ω・cm好ましくは1×10^8 〜5×10^{11}Ω・cmの大きさを持つ第2　被膜に生じた静電気を第2　被膜表面に蓄積させないようにすると共に第2の被膜にはビッカース硬度が2000Kg/mm^{2}以上好ましくは3000Kg/mm^2〜5000Kg/mm^{2}理想的には6500Kg/mm^{2}というダイヤモンドに類似の硬さを持たせた炭素または炭素中に水素ハロゲン元素が25原子%以下またはⅢ価またはⅤ価の不純物が5原子%以下、また窒素がN／C≦0.05の濃度に添加された炭素を主成分とする被膜により耐摩耗性を与えたものであるため、密着型イメージ・センサーに見られるような摩擦により摩耗を生じる部分及び摩擦により静電気が生じるような部分に対して好適な耐摩耗性及び導電性を有した材料である。

このため本発明は電気部品及び機械部品等の上記のような摩擦及び静電気が生じる部分に広く応用することができるものである。

4.図面の簡単な説明

第1図は本発明の複合炭素被膜の断面を示す図。

第2図は本発明　複合炭素被膜を構成する被膜の膜厚と硬度との関係を示す図。

第3図及び第4図は本発明　複合炭素被膜　膜

厚に対する硬度及び比抵抗と　関係を示す図。

第5図に本発明に使用する装置の概要を示す図。

第6図にカソード電極側で形成させた炭素被膜高周波エネルギーに対するビッカース硬度と比抵抗との関係を示す図。

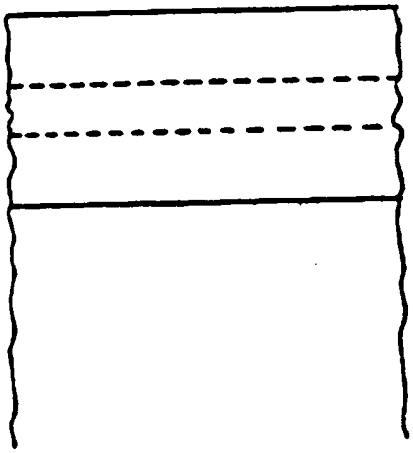
第7図はアノード電極側で形成させた炭素被膜の高周波エネルギーに対するビッカース硬度と比抵抗との関係を示す図。

第8図に密着型イメージ・センサーに本発明の複合炭素被膜を適用した図。

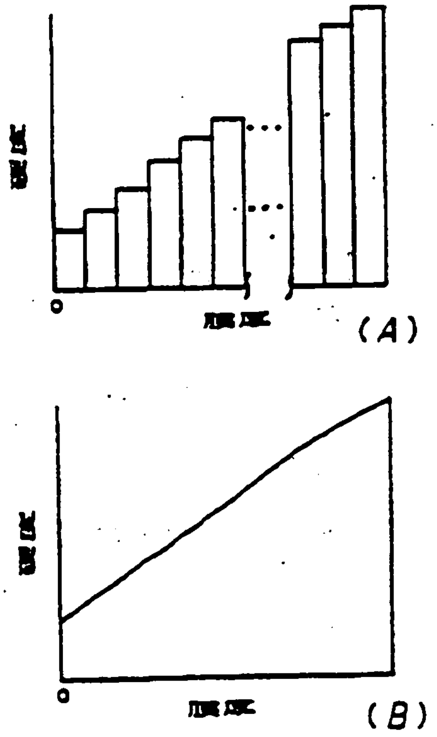
第9図に従来の密着型イメージ・センサを示す図。

１１・・・・・ドーピング系
１６・・・・・バルブ
１７・・・・・流量計
１８・・・・・反応系
１９・・・・・ノズル
２０・・・・・マイクロ波エネルギー
２１・・・・・第１の電極
２２・・・・・第２の電極
２３・・・・・高周波電源
２４・・・・・マッチングトランス
２５・・・・・直流バイアス電源
２６・・・・・排気系
２７・・・・・圧力調整バルブ
２８・・・・・ターボ分子ポンプ
２９・・・・・ロータリーポンプ
３０・・・・・反応空間
３１、３２・・切換スイッチ

特許出願人
株式会社半導体エネルギー研究所
代表者　山　崎　舜　平

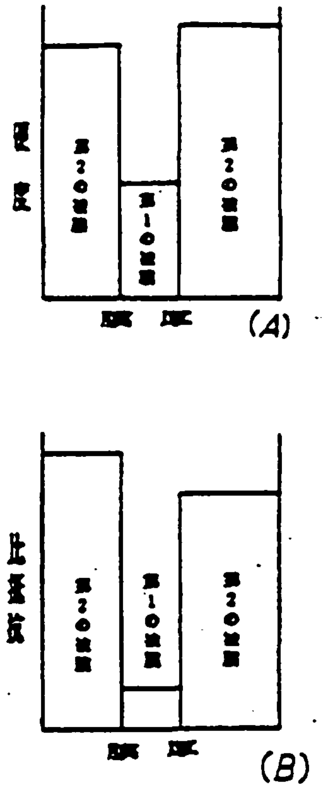


第 / 図

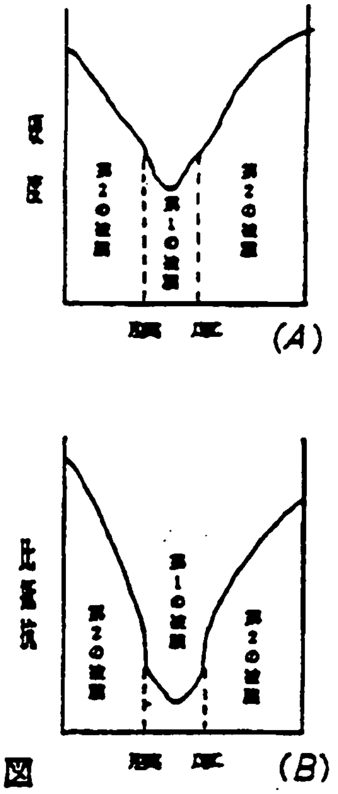


第 2 図

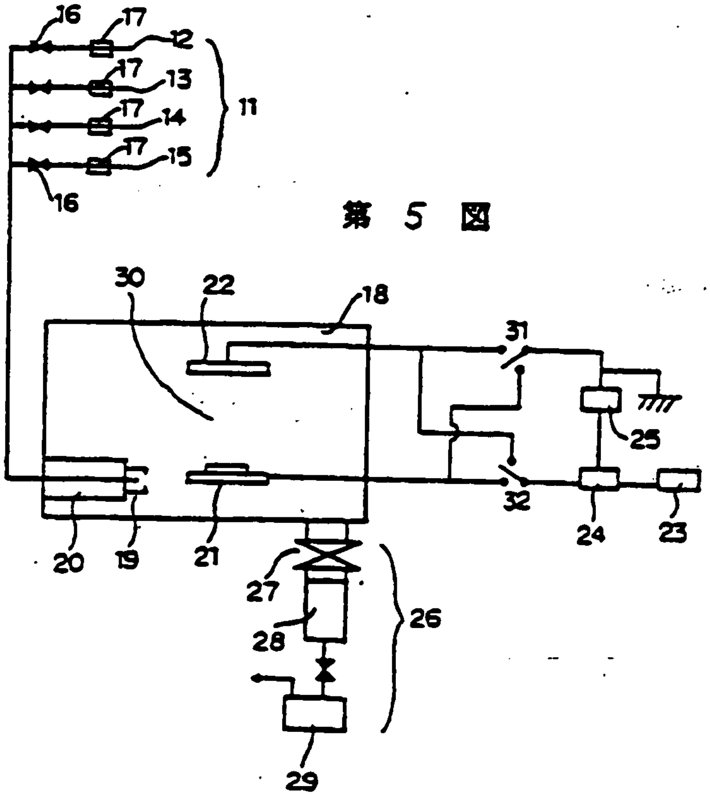
FROM S. E. L. CO., LTD. 2F NO1
1998年 7月16日(木) 17:02/受信 9:43/文書番号4801352528 P 26


硬度
第2の被膜
第1の被膜
第2の被膜
膜厚
(A)
比抵抗
第2の被膜
第1の被膜
第2の被膜
膜厚
(B)

第 3 図

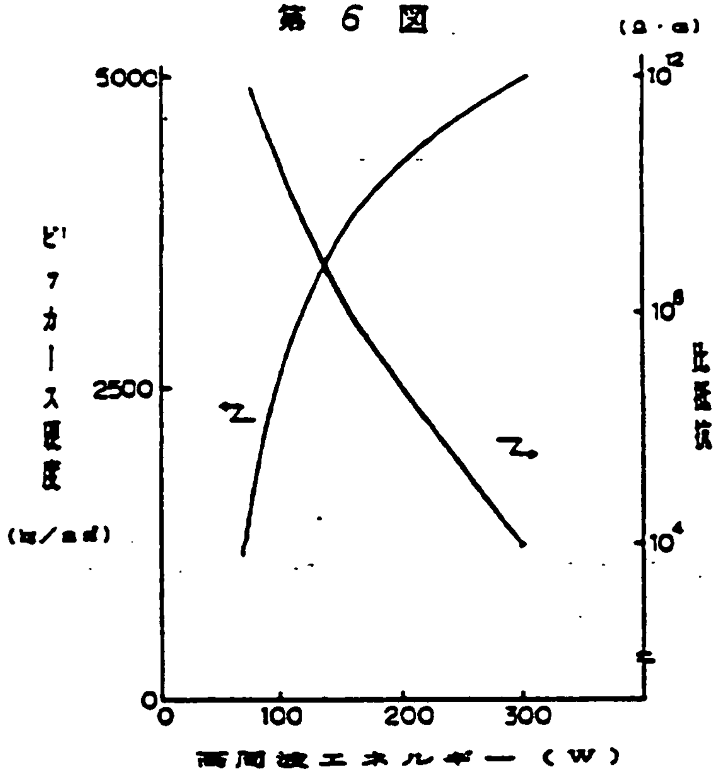

硬度
第2の被膜
第1の被膜
第2の被膜
膜厚
(A)
比抵抗
第2の被膜
第1の被膜
第2の被膜
膜厚
(B)

第 4 図

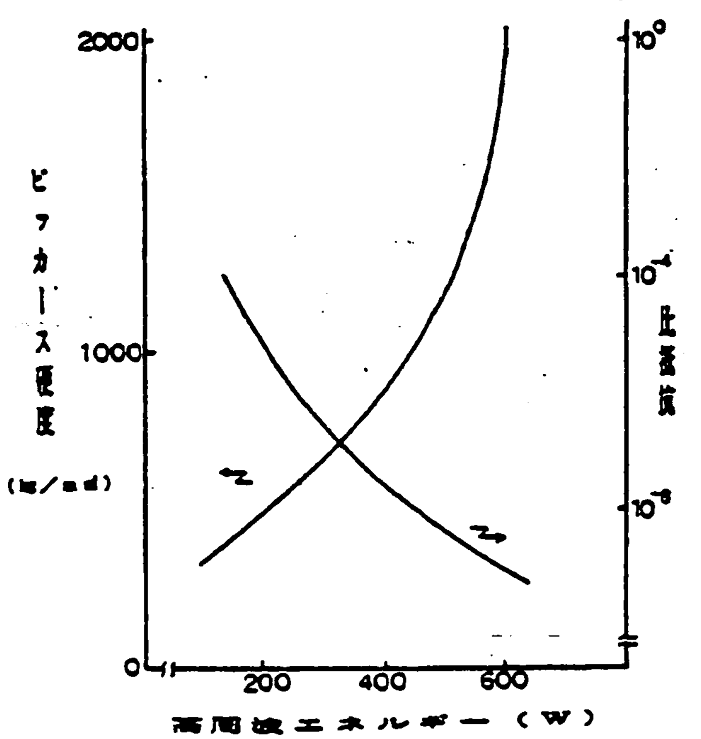

16
17
12
17
13
17
14
17
15
16
11
30
22
18
31
25
20
19
21
32
24
23
27
28
26
29

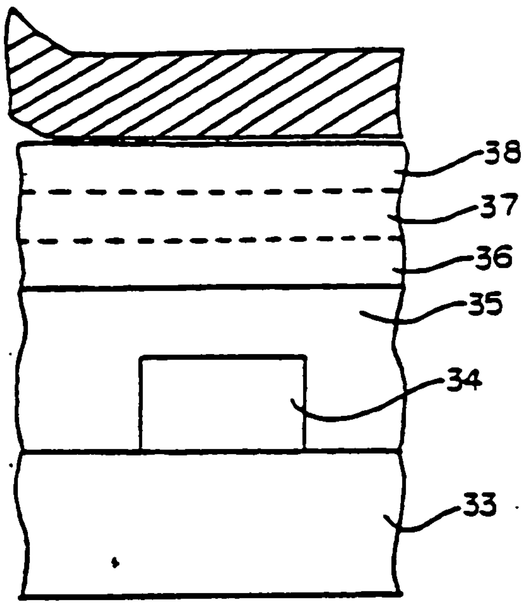
第 5 図

第 6 図

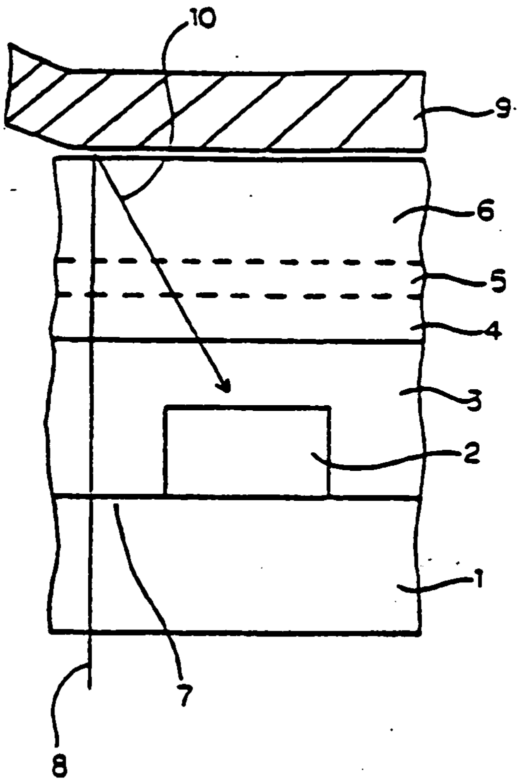

(Ω・cm)
5000
2500
0
ビッカース硬度
(kg/mm²)
10^{12}
10^{8}
10^{4}
比抵抗
0
100
200
300
高周波エネルギー (W)

第 7 図


(Ω・cm)
2000
1000
0
ビッカース硬度
(kg/mm²)
10^{0}
10^{-4}
10^{-8}
比抵抗
200
400
600
高周波エネルギー (W)


38
37
36
35
34
33

第 8 図


10
9
6
5
4
3
2
1
7
8

第 9 図

JAPAN PATENT OFFICE (JP)
PATENT APPLICATION PUBLICATION
PATENT PUBLICATION OFFICIAL REPORT (A)
HEI1-226711
Int. Cl. ^{4} C 01 B 31/04, C 23 C 16/26
IDENTIFICATION NUMBER: 102
IN-OFFICE SERIAL NUMBER : 8218-4G, 7217-4K
PUBLICATION: September 11, 1989
SUBSTANTIVE EXAMINATION: NOT REQUESTED
THE NUMBER OF INVENTION: 3 (total pages10)

---

1. Title of the Invention: Composite carbon film and the method of manufacturing the same

Patent Application Sho 63-54467
Application March 7, 1988

2. Inventor
Address: 398, Hase, Atsugi-shi,Kanagawa-ken
c/o Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.
Name: Kenji ITO

3. Applicant
Address:398, Hase, Atsugi-shi,Kanagawa-ken
Name: Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.

Specification

1. Title of the invention

Composite carbon film and the method of manufacturing the same

2. Scope for Patent Claims

[Claim 1] A composite carbon film characterized by a laminated structure having a first carbon film or a first film comprising carbon as a main component, having a Vickers hardness not higher than 1000Kg/mm^2 and a resistivity ranging from 10^2 to $10^{-6}\ \Omega \cdot \text{cm}$, and a second carbon film or

FROM S. E. L. CO., LTD. 2F NO1
1998年 7月16日(木) 17:02/ 9:43/X[illegible]4801352528 P 30

a second film comprising carbon as a main component, having a Vickers hardness not lower than 2000Kg/mm^2, and a resistivity ranging from 10^7 to 10^{13} $\Omega \cdot$ cm.

[Claim 2] A composite carbon film having a carbon film or a carbon containing film as a main component, said composite carbon film characterized in that a Vickers hardness and a resistivity of a portion of said carbon film or carbon containing film continuously increases from 1000 Kg/mm^2 or lower and 10^2 - 10^{-6} $\Omega \cdot$ cm to 2000 Kg/mm or higher and 10^7 - 10^{13} $\Omega \cdot$ cm, respectively.

[Claim 3] A method of manufacturing a composite carbon film characterized in that hydrocarbon gas and additive gas are decomposed by plasma, which is generated by applying a direct current or high frequency energy between a first electrode and a second electrode formed in contact with a substrate having a formation surface, so as to form a laminated structure having a first carbon film or a first film comprising carbon as a main component, having a Vickers hardness not higher than 1000Kg/mm^2 and a resistivity ranging from 10^2 to 10^{-6} $\Omega \cdot$ cm, and a second carbon film or a second film comprising carbon as a main component, having a Vickers hardness not lower than 2000Kg/mm^2, and a resistivity ranging from 10^7 to 10^{13} $\Omega \cdot$ cm, wherein the film formation of the first film is performed with the film formation surface contacting a ground electrode and the formation of the second film is performed with the film formation surface contacting a high frequency applying electrode.

3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[FIELD FOR INDUSTRIAL USE]

The present invention relates to a surface on which rubbing action takes place, and more particularly to a surface producing static electricity due to rubbing action.

[DESCRIPTION OF THE PRIOR ART]

Conventionally, in order to reduce the abrasion, several kinds of abrasion-proof materials are used for parts on which rubbing action takes place.

Some of those abrasion-proof materials are used for a surface having static electricity due to rubbing action.

The abrasion-proof materials used for a surface having static electricity due to rubbing action require the characteristic of the abrasion-proof and also conductivity for making no static electricity accumulated on a surface of material due to rubbing action. As an example, contact image sensor requires the abrasion-proof materials having the above mentioned characteristic.

Fig. 9 shows a cross sectional view of a conventional contact image sensor. The sensor comprises a light sensor element (2) formed on a transparent substrate (1), on which a transparent protective film (3) is formed and, an adhesive layer (4), a transparent electrode (5) made of ITO, and a glass plate (6) as a surface protective layer for the purpose of protecting light sensor element from rubbing action between the light sensor element and a manuscript are provided on the transparent protective film.

In the contact image sensor, incident light (8) transmitting through entrance window (7) is irradiated to a manuscript (9), thereby the paper reflects the light. Then, an image of a manuscript is read out by irradiating the reflection light (10) to the light sensor element(2). When the image is read out, a manuscript is moved in contact with the surface of the glass pane.

Accordingly, by moving of the manuscript, rubbing action takes place between a surface of a glass plate and a manuscript. Static electricity due to the rubbing action is collected on the surface of the glass. In order to reduce the influence of static electricity due to rubbing action in light sensor element, transparent electrode (5) as a ground electrode (5), which is made of ITO, is formed in adjacent to the surface of glass, to prevent static electricity from accumulating.

In addition to the above mentioned glass plate, the following can be considered as materials having an abrasion-proof. For example, film materials and coating materials, e.g. deposition films such as Si_3N_4, Al_2O_3, and, SiO_2, organic nylon 12, PET(polyester), PEEK(poly · ether · ether · ketone), acrylic, polycarbonate, and silicon can be considered.

Further, a carbon film is conventionally known as a material having a lot of properties such as abrasion-proof, high smoothness, insulation, and high heat conductivity. As a technique of coating the carbon film, Japanese Patent Application No. SHO 56-146930 is known.

[THE PROBLEMS OF THE PRIOR ART]

The glass plate of the above described image sensor has an abrasion-proof surface, however, has a problem of having a tendency to take scratches due to rubbing actions between the glass plate and a manuscript. In many cases, since the size of the scratches may be of the order of 1 micron meter or less, the reading out of the image is not substantially deteriorated by the scratches. However, if there is big irregularity on a manuscript or metal fittings such as a staple is held to a manuscript, the manuscript may take scratches of substantial size. In particular, in case of the above mentioned organic materials, since the size of the scratches may be of the order of 40 to 200 micron meter, the reading out of the image is considerably deteriorated by the scratches.

The glass plates of the contact image sensor, which has been recently used, are utilized because the size of the above mentioned scratches may be smallest. However, such accident that staple is inserted between roller and a glass plate inevitably happens because of using a manuscript to be stapled. In case of taking the accident into consideration, materials which exceeds a glass plate in abrasion-proof, are required as a protective layer of the surface of contact image sensor. At the same time, as mentioned above, the materials having abrasion-proof are also required to have conductivity.

Further, because the glass plate, which has been used for contact image sensor, has no conductivity, an electrode made of ITO should be contacted to the glass plate for the purpose of preventing static electricity from accumulating on the surface of glass. However, even if the thickness is extremely thin type, the thickness of glass plate is as large as about 5 micron, and electrode made of ITO should be contacted thereon. Therefore, the light reflected by a manuscript is influenced. In conclusion, since the reflective light is absorbed and scattered when there is glass or ITO between a manuscript and light sensor element, it is preferable that the glass and ITO are as thin as possible.

It is an object of the present invention to provide suitable material having an abrasion-proof and conductivity used in parts having abrasion due to rubbing action or producing static electricity when rubbing action takes place thereon.

[MEANS TO SOLVE THESE PROBLEMS]

The present invention is based on that it is possible to change a Vickers hardness and a resistivity of a formed film by changing high frequency energy and reaction pressure when a carbon film or a film comprising carbon as a main component is formed, and that it is possible to form a film having a higher degree of hardness and large electric insulation, or a film having a lower degree of hardness but high conductivity thereof.

In order to accomplish the above mentioned object, the present invention forms a composite carbon film having a laminated structure, that is a first carbon film or a first film comprising carbon as a main component, having a Vickers hardness not higher than 1000Kg/mm^2 and a resistivity ranging from 10^2 to 10^{-6} Ω · cm, and a second carbon film or a second film comprising carbon as a main component, having a Vickers hardness not lower than 2000Kg/mm^2, and a resistivity ranging from 10^7 to 10^{13} Ω · cm.

That is, a first carbon film or a first film having carbon as a main component has low resistivity of 1×10^2 to 1×10^{-6} Ω · cm, preferably 1×10^{-3} to 5×10^{-5} Ω · cm, and a Vickers hardness of 1000Kg/mm^2 or lower, preferably 500 to 700Kg/mm^2 to have conductivity and a second film, which is formed on the first film, has a resistivity of 10^7 to 10^{13} Ω · cm, preferably 1×10^8 to 5×10^{11} Ω · cm to accumulate no static electricity collected on the surface of the second film. At the same time, the second film comprises carbon having a Vickers hardness of 2000Kg/mm^2 or higher, preferably 3000 to 5000Kg/mm^2, ideally 6500Kg/mm^2 whose hardness is similar to that of diamond, or carbon as a main component to which hydrogen halogen element of 25 atoms % or less, or trivalent or pentavalent impurity of 5 atoms % or less, or nitrogen of $N/C \leq 0.05$ is added at the concentration to have an abrasion-proof.

In stead of the above mentioned structure, the structure shown in Fig. 1, that is, the first film whose resistivity is low, but has conductivity, is formed between the second films having a hardness similar to that of diamond, may be used. By forming the film having the above mentioned structure on a formation surface, it serves as the electric protection and it can prevent impurities from contaminating the first film because the second film, which is in contact with the formation surface, has an insulating character.

It is possible to make hardness and resistivity of the first film or the second film constant, and it is possible to form the first film or the second film by laminating some separate layers from one having a low hardness to one having a high hardness (from one having a large resistivity to one having a small resistivity) as shown in Fig. 2(A), and it is possible to continuously vary hardness of a single layer by continuously varying the hardness as shown in Fig. 2(B). The film according to the present invention is formed by laminating the first film or the second film having these structures in an arbitrary combination. That is, it is possible to form a film having a relationship between the film thickness and the hardness or between the film thickness and the resistivity as shown in Fig. 3(A) or Fig. 3(B) by forming the second film having constant hardness between the second films having constant hardness. It is also possible to form a film by continuously changing the hardness or resistivity of the first or second films as shown in Fig. 4(A) or Fig. 4(B).

According to the present invention, a carbon film or a film comprising carbon as a main component (a first film) is formed on a formation surface which is in contact with ground electrode. The first film having a Vickers hardness of 1000Kg/mm^2 or lower, preferably 500 to 700Kg/mm^2 and a resistivity of 10^2 to 10^{-6} $\Omega \cdot$ cm, preferably 1×10^{-3} to 5×10^{-5} $\Omega \cdot$ cm. Then, a carbon film or a film comprising carbon as a main component (a second film) is formed on a formation surface which is in contact with high-frequency applying electrode. The second film has a Vickers hardness of 2000Kg/mm^2 or higher, preferably 3000 to 5000Kg /mm^2 and a resistivity of 10^7 to 10^{13} $\Omega \cdot$ cm, preferably 1×10^8 to 5×10^{11} $\Omega \cdot$ cm. According to this structure, self bias (e.g. H+) is generated in the vicinity of the high frequency applying electrode by accumulating electrons in plasma on the high frequency applying electrode, and hence plus ions (for example, H^+) are accelerated against the high frequency applying electrode. Therefore, if a formation surface is formed in contact with the high frequency applying electrode, the accelerated plus ions collide a carbon film or a film comprising a carbon as a main component, and hence the rate of carbon having doublebonds such as C=C is reduced and the rate of carbon having C-C bond is increased and hydrogen atoms which have been bonded with carbon atoms are eliminated, and thereby carbon atoms having trigonal bonds which have SP^2 hybridized orbital or having a pair of opposite bonds which have SP hybridized orbital are removed and the ratio of carbon atoms having tetragonal bonds which have SP^3 hybridized orbital is increased. Therefore, it becomes easier to form a carbon film or a film comprising carbon as a main component, which has a hardness like that of diamond, on the formation surface contacted with high frequency applying electrode.

On the other hand, self-bias is not generated because no electrons in plasma are accumulated on the side of ground electrode. Therefore, no plus ions collide a forming film as mentioned above, and there is no effect by the plus ions, so that a carbon film having trigonal bonds, a pair of opposite bonds, or doublebonds such as C=C is formed. As a result, the film having low Vickers hardness and low resistivity is formed.

In the present invention, to form a film whose hardness and resistivity can be changed, there are methods of reducing reaction pressure while film formation, increasing high frequency energy, changing quantity of additive gas, or combination of these two or three methods. These methods are based on that output of high frequency energy which is applied to decompose the gas is increased because the number of hydrocarbon gas molecules per unit volume is reduced by reducing pressure of hydrocarbon radical gas which is used to form a film, and the above mentioned self bias is increased because electrons in plasma are increased and accumulated on high frequency applying electrode.

Further, there is another method to increase output of high frequency energy. As mentioned above, this method is based on that if output of energy which is applied to decompose the gas is increased, self bias is increased because electrons in plasma are increased and accumulated on high frequency applying electrode.

As a formation surface used in the present invention, there is organic resin such as PET (polyethylene terephthalate), PES, PMMA, Teflon, epoxy, polyimide or the like, or metal mesh carrier, paper tape carrier, glass, metal, ceramic, semiconductor, parts for magnetic head, magnetic disk, or the like.

Following is the description of the present invention in more detail according to examples.

Referring to Fig. 5, there is shown an outline of plasma CVD apparatus for forming a first or a second film, which is a carbon film or a film comprising carbon as a main component.

As a hydrocarbon gas, a gas such as ethylene(C_2H_4) or hydrocarbon of methane series(C_nH_{2n+2}), or tetramethylsilane ($(CH_3)_4Si$) or tetraethylsilane ($(C_2H_5)_4Si$) in case of containing silicon as part, may be considered.

In the figure, in doping system (11), carrier gas of hydrogen from (12), hydrocarbon gas which is reaction gas such as methane or ethylene from (13), diborane which is trivalent impurity (diluted with hydrogen)(14), and ammonia or phosphine which is pentavalent impurity from (15), are introduced through valve (16) and flow meter (17) into reaction system (18) by nozzle (19). It is effective to add microwave energy (20) for excitation of reaction gas to activate before it reaches the nozzle.

The first electrode (21) and the second electrode (22) are set in the reaction system (18). Electric energy is applied on a pair of electrodes (21) and (22) from high frequency electric source (23), matching transfer (24), and direct current bias electric source (25), and plasma is generated.

In the present invention, change-over switches (31) and (32) are set for the purpose that the first film is formed on the formation surface which is in contact with the ground electrode, and the second film is formed on the formation surface which is in contact with high frequency applying electrode.

Exhausting system (26) exhausts residual gas through pressure control valve (27), turbo molecular pump (28), and rotary pump (29). 0.1-5KW energy is applied to the reaction gas by energy of high frequency or direct current under pressure of 0.001-10 torr, representatively, 0.01-0.5 torr in reaction space (30).

Particularly, when frequency at the excitation source is 1GHz or higher, e.g. 2.45GHz, hydrogen is separated from C-H bond, and when frequency is 0.1-50MHz, e.g. 13.56MHz, C-C bond and C=C bond are decomposed into -C-C- bond, and dangling bonds of carbon collide with each other and make covalent bonds, and hence it becomes the structure which partially has stable diamond structure.

Direct current bias of -200 to 600V (substantially, -400 to +400V) is applied, because self bias is -200V (using the second electrode as the ground level) when direct current bias is 0.

The reaction gas is partially diluted with hydrogen. For example, methane:hydrogen=1:1. The first electrode has a means for cooling down, and it keeps the temperature on the formation surface 250 to -100°C.

Figs. 6 and 7 show a relationship between the high frequency energy and a Vickers hardness or the resistivity of the carbon film formed by the above mentioned apparatus, to which high frequency energy is applied while film formation.

Referring to Fig. 6, a film is formed at the side of high frequency applying electrode (cathode electrode). A harder film having higher Vickers hardness is formed by inputting higher high frequency energy. Referring to Fig. 7, a film is formed at the side of ground electrode (anode electrode). A lower film having lower Vickers hardness is formed by applying higher high frequency energy. From Fig. 6 and Fig. 7, it is apparent that a resistivity of the film formed at cathode side is high and resistivity of the film formed at the anode side is low. Condition of the film formation is; pressure: 0.15 torr, flow of methane: 100SCCM, temperature of substrate: room temperature, time of formation: 180min.

The first and second films of the present invention are laminated by the above mentioned apparatus. As a result, the film in accordance with the present invention can be obtained.

In case of forming a first film after forming a second film, or in case of the reversed thereof, a formation surface can be changed from cathode side to anode side or the reverse after the positions of change-over switches 31 and 32 are reversed.

[EXAMPLE 1]

In the present example, a carbon film having a structure illustrated in Fig. 3 is formed by applying the carbon film of the present invention to contact image sensor.

As shown in Fig. 8, an electrode and amorphous silicon are formed on a transparent glass substrate (33) by a well-known plasma CVD and a layer of the electrode and amorphous silicon is processed by excimer laser so that a light sensor element (34) is formed. After that, by coating with a transparent polyimid (35) by well-known spinner method, contact image sensor is formed. Then, a film is formed for 60 minutes under the conditions that the above mentioned image sensor is set at the side of cathode electrode, methane to which hydrogen is added is introduced at 100SCCM flow, and pressure is kept at 0.03 torr, and 260W high frequency energy is applied to methane. As a result, a first layer (36) having a thickness of 0.6 micron meter is formed on the polyimide layer. Then, after the positions of change-over switches 31 and 32 are reversed to set the formation surface at the side of anode electrode, a film is formed on the first layer (36) for 40 minutes while high frequency energy of 300W is supplied to methane. As a result, a second layer (37) having a thickness of 0.5 micron meter is formed. After the positions of the change-over switches are reversed, a third layer (38) is formed on the second layer (37) under the same condition as that of the first layer so that the film shown in FIG. 3 is formed.

Vickers hardness of these three layers are measured; the first and third layers are 4500 Kg/mm^2, the second layer is 600Kg/mm^2 and a resistivity is also measured; the first and third layers are 1x10^5 $\Omega \cdot$ cm, the second layer is $1 \times 10^{-7}\ \Omega \cdot$ cm. The surface and formation surface of the formed carbon film have hardness similar to that of diamond and electrical insulation, and the film having low hardness and high electrical conductivity is formed therebetween. That is, the third layer (3o), which has the hardness similar to that of diamond, is formed on the surface on which rubbing action takes place between a manuscript, so that if there is irregularity on a manuscript or metal fittings such as a staple is held to a manuscript, the above mentioned layer may take no scratch. Further, if static electricity is produced due to rubbing action taking place between a manuscript and the third layer, the second layer (37) having a conductivity prevents the static electricity from accumulating on the surface. In addition, the first layer having insulation reduces the electrical influence in light sensor element and that prevents impurity in transparent polyimid from contaminating the second layer (37).

In the present example, the first layer (36) is formed, however, the object of the present invention can be accomplished with no first layer.

[EXAMPLE 2]

In the present example, a carbon film having a structure shown in Fig. 4 is formed.

After the image sensor, which is the same as Example 1, is set at the side of cathode electrode, methane to which hydrogen is added is introduced at 100SCCM flow, pressure is kept at 0.03 torr, and 300W high frequency energy is applied to methane. The input high frequency energy is gradually decreased from 300W to 200W at the rate of 0.5 to 2.5W/min. The Vickers hardness and the resistivity are decreased continuously, along with the decrease of the input energy, from 5000Kg/mm^2 to 1000Kg/mm^2 and from $10^{12}\ \Omega \cdot$ cm to $10^{4}\ \Omega \cdot$ cm, respectively, and a carbon film having these Vickers hardness and resistivity is formed as a first layer of 0.7 micron meter. Then, after the positions of the change-over the switches (31) and (32) are reversed to set the formation surface at the side of anode electrode, the input high frequency energy is gradually increased from 200W to 300W and decreased from 300W to 200W at the rate of 0.5 to 2.5W/min. The Vickers hardness and the resistivity are changed along with the change of the input energy, that is, a hardness is decreased from 1000Kg/mm^2 to 600Kg/mm^2 and increased from 600Kg/mm^2 to 1000Kg/mm^2 and a resistivity is changed continuously within the range between $10^{12}\ \Omega \cdot$ cm and $10^{4}\ \Omega \cdot$ cm, and a second layer having the total thickness of 0.4 micron meter is formed. Thereafter, the positions of the change-over switches (31) and (32) are reversed to set the formation surface at the side of cathode electrode, the input high frequency energy is gradually increased from 200W to 300W at the rate of 0.5 to 2.5W/min. The Vickers hardness and the resistivity are changed along with the change of the input energy, that is, a hardness is increased from 1000Kg/mm^2 to 5000Kg/mm^2 and a resistivity is changed continuously within the range between $10^4 \Omega \cdot$ cm and $10^2 \Omega \cdot$ cm and a third layer at the total thickness of 0.7 micron meter is formed. The carbon film having the structure shown in Fig. 4 is formed. The carbon film has the same effect as that of Example 1, and also it is the same with the Example 1 that there is no need to form the first layer.

[EXAMPLE 3]

In the present example, the third film in the Example 1 is formed by a method wherein several films having different hardness and resistivity are laminated.

First and second layers are formed in the same manner as Example 1. Then, after the formation surface is set at the side of cathode, a carbon film is formed at an input high frequency energy of 80w for 50 minutes, at 150W for 50 minutes, at 300W for 40 minutes sequentially. Then, a third film of the present invention is formed at a thickness of 1.7 micron meter, having its resistivity of $5 \times 10^4 \Omega$cm, 2 x to $10^8 \Omega$cm and $1 \times 10^4 \Omega$cm.

The carbon film has the same effect as that of Example 1, and also it is the same with the Example 1 that there is no need to form the first layer.

[EXAMPLE 4]

In the present example, a first layer is formed while its hardness and resistivity are gradually decreased and a third layer is formed by a method wherein several films having different hardness and resistivity are laminated.

Initially, the first layer is formed in the same manner with Example 2. Then, the second layer is formed in accordance with Example 1 and the third layer is formed in the same manner with Example 3. As a result, a carbon film of the present invention is formed.

The carbon film of the present example has the same effect as that of Example 1, and also it is the same with the Example 1 that there is no need to form the first layer. In the present examples 1 to 4, a carbon film in accordance with the present invention is applied with contact image sensor. The present examples of the present invention can be applicable to abrasion-proof layer of thermal head.

[Effects]

The carbon film in accordance with the present invention is formed by using a carbon film or a film comprising carbon as a main component, which has low resistivity of $1\text{x}10^2$ to $1\text{x}10^{-6}\Omega$cm, preferably, $1\text{x}10^{-3}$ to $5\text{x}10^{-5}\Omega$cm, and Vickers hardness of 1000Kg/mm^2 or lower, preferably, 500 to 700Kg/mm^2 to form a first film. And the first film has conductivity in order to accumulate no static electricity generated on the surface of a second film. The second film, which is formed on the first film, has a resistivity of 10^7 to $10^{13}\,\Omega\cdot$cm, preferably $1\text{x}10^8$ to $5\text{x}10^{11}\,\Omega\cdot$cm. At the same time, the second film comprises carbon having a Vickers hardness of 2000Kg/mm^2 or higher, preferably 3000 to 5000Kg/mm^2, ideally 6500Kg/mm^2 whose hardness is similar to that of diamond, or carbon as a main component to which hydrogen halogen element of 25 atoms % or less, or trivalent or pentavalent impurity of 5 atoms % or less, or nitrogen of $N/C \leqq 0.05$ is added at the concentration to have an abrasion-proof. As mentioned above, the carbon film having the abrasion-proof and conductivity, is very suitable for use in parts generating abrasion or static electricity due to rubbing action as in image sensor.

Therefore, the present invention is applicable to parts generating static electricity and rubbing action in electric parts or machine parts.

4. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig.1 is a cross sectional view showing a composite carbon film in accordance with the present invention.

Fig. 2 is a graphical diagram showing relationship between film thickness and the hardness of films, which configure a composite carbon film in accordance with the present invention.

Figs. 3 and 4 are graphical diagrams showing relationship between film thickness and the hardness, and between film thickness and the resistivity of composite carbon film, respectively, in accordance with the present invention.

Fig. 5 shows an outline of apparatus used in the present invention.

Fig. 6 is a graphical diagram showing relationship among a Vickers hardness, a resistivity, and high frequency energy of a carbon film formed at the side of cathode electrode.

Fig. 7 is a graphical diagram showing relationship among a Vickers hardness, a resistivity, and high frequency energy of a carbon film formed at the side of anode electrode.

Fig. 8 is a cross sectional view showing a carbon film in accordance with the present invention applied to contact image sensor.

Fig. 9 shows a conventional contact image sensor.

11 ・・・・doping system
16 ・・・・valve
17 ・・・・flow meter
18 ・・・・reaction system
19 ・・・・nozzle
20 ・・・・micro wave energy
21 ・・・・first electrode
22 ・・・・second electrode
23 ・・・・high frequency electric source
24 ・・・・matching transfer
25 ・・・・DC bias electric source
26 ・・・・exhausting system
27 ・・・・pressure controlling valve
28 ・・・・turbo molecular pump
29 ・・・・rotarypump
30 ・・・・reaction chamber
31, 32 ・・changing over switch

Patent Applicant
Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.
Representative Shunpei Yamazaki